

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

172 ET  
2 816 610 ✓

21 N° d'enregistrement national : 00 14474

51 Int Cl<sup>7</sup> : C 01 G 23/047, B 01 F 3/12, C 03 C 17/00, C 09 D 5/  
16, C 04 B 41/81 // B 05 D 3/06

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.11.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 17.05.02 Bulletin 02/20.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

72 Inventeur(s) : GEFFROY CEDRIC, CHARVET  
CELINE et AUBAY ERIC.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54 DISPERSION AQUEUSE DE DIOXYDE DE TITANE, SUBSTRAT OBTENU A PARTIR DE CETTE DISPERSION  
ET PROCEDE D'AUTONETTOYAGE DUDIT SUBSTRAT.

57 La présente invention concerne une dispersion  
aqueuse comprenant des particules de dioxyde de titane  
photocatalytique, un agent dispersant hydrosoluble anioni-  
que de masse moléculaire inférieure ou égale à 5000, et un  
polymère filmogène hydrosoluble ampholyte dont la charge  
anionique est supérieure ou égale à la charge cationique, le  
pH de la dispersion étant supérieur ou égal à 3.

FR 2 816 610 - A1



**DISPERSION AQUEUSE DE DIOXYDE DE TITANE, SUBSTRAT OBTENU A PARTIR  
DE CETTE DISPERSION ET PROCEDE D'AUTONETTOYAGE DUDIT SUBSTRAT**

La présente invention a pour objet une dispersion aqueuse de dioxyde de titane, le  
5 substrat recouvert d'une couche obtenue à partir de cette dispersion ainsi qu'un procédé  
d'auto-nettoyage de ce substrat.

Le dioxyde de titane est connu depuis longtemps pour son activité photocatalytique.  
Sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet, le dioxyde de titane en présence d'oxygène  
entraîne la formation d'espèces actives capables de dégrader des espèces organiques. Il  
10 est par exemple connu dans la demande de brevet français n° 95 00821 du 25 janvier  
1996 d'utiliser des nanoparticules de dioxyde de titane comme agent bactéricide et photo  
oxydant dans les compositions détergentes pour le lavage du linge ou des surfaces.

Il existe aussi de nombreuses publications décrivant l'utilisation de substrats  
recouverts d'une couche de  $\text{TiO}_2$  pour éviter l'encrassement de ces substrats.

15 Le but de la présente invention est de proposer une dispersion aqueuse à base de  
dioxyde de titane facile d'utilisation sur un grand nombre de supports et qui retarde  
l'encrassement de tels supports afin de réduire la fréquence de nettoyage.

Un autre but est de proposer des dispersions qui permettent d'obtenir des couches,  
invisibles à l'œil nu, qui présentent une bonne résistance mécanique et une efficacité  
20 photocatalytique améliorée.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront à la lecture de la description sont atteints par  
la présente invention qui concerne une dispersion aqueuse comprenant des particules de  
dioxyde de titane photocatalytique, un agent dispersant hydrosoluble anionique de masse  
moléculaire inférieure ou égale à 5000, et un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte  
25 dont la charge anionique est supérieure ou égale à la charge cationique, le pH de la  
dispersion étant supérieur ou égal à 3.

L'invention concerne aussi les substrats recouverts d'une couche obtenue à partir  
de cette dispersion ainsi qu'un procédé d'auto-nettoyage de ces substrats.

Ces dispersions peuvent être utilisées dans des domaines variés pour l'auto-  
30 nettoyage de surfaces dures qui sont susceptibles d'être encrassées par des polluants  
organiques. De telles surfaces de vitrages sont par exemple les faïences de salles de  
bains, les sols, les façades etc ...

La dispersion de la présente invention comprend généralement des particules de  
dioxyde de titane majoritairement sous forme anatase. Le dioxyde de titane utile est de  
35 préférence sous forme de nanoparticules de taille élémentaire inférieure à 100 nm,  
avantageusement entre 20 et 60 nm. Le dioxyde de titane peut présenter une surface  
spécifique supérieure ou égale à 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence de l'ordre de 100 à 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La surface spécifique donnée est une surface BET. On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the american Society", 60, 309 (1938).

5 La taille des particules élémentaires de dioxyde de titane selon l'invention est mesurée par microscopie électronique par transmission (MET). La taille des particules indiquée précédemment est la taille moyenne des particules élémentaires de dioxyde de titane présentes dans la dispersion.

10 Au sein de ladite dispersion, les particules élémentaires peuvent être présentes aussi bien sous forme d'agrégats que de particules élémentaires.

Pour une bonne réalisation de l'invention, la dispersion comprend une quantité de dioxyde de titane de l'ordre de 0,001 à 10 % par rapport au poids de la dispersion, de préférence de l'ordre de 0,005 à 2%.

15 La dispersion de la présente invention contient un agent dispersant hydrosoluble anionique de faible masse moléculaire. Dans le cadre de l'invention, on appelle masse moléculaire, la masse moléculaire en poids Mw (équivalent polyoxyethylene), déterminée par chromatographie d'exclusion de taille sur colonne Shodex à l'aide d'un éluant LiNO<sub>3</sub> 0,5 M.

20 Selon l'invention, un agent dispersant hydrosoluble est un agent qui permet de maintenir les nanoparticules de dioxyde de titane non agrégées dans l'eau lorsque le pH varie entre 3 et 12, et qui, lorsqu'il est dissous dans l'eau, donne une solution parfaitement limpide dont la turbidité est proche de zéro.

L'agent dispersant hydrosoluble anionique de l'invention est par exemple choisi parmi les composés capables de complexer les métaux en solution, en particulier, les 25 composés capables de complexer le titane en solution. De tels composés sont par exemple les composés ou polymères obtenus à partir de dérivés du phosphate, du phosphonate, de phosphite, des dérivés carboxyliques ou hydroxycarboxyliques, seul ou en mélange. A titre d'exemple, on peut citer les polymères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, les polymères vinylphosphoniques, l'acide citrique, le citrate, les sels de 30 tripolyphosphate. Selon un mode de réalisation particulier, cet agent dispersant hydrosoluble anionique est un polymère d'acide (meth)acrylique (homopolymère ou copolymère) de préférence un copolymère contenant majoritairement des motifs acryliques ou un homopolymère d'acide acrylique, l'acide citrique ou un sel de tripolyphosphate.

35 Pour une bonne réalisation de l'invention, la dispersion comprend une quantité d'agent dispersant hydrosoluble de l'ordre de 0,001 à 2 % par rapport au poids de la dispersion.

La dispersion aqueuse de l'invention comprend aussi un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte avec un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques supérieur ou égal à 1. Ce rapport est de préférence supérieur ou égal à 3.

- 5 Dans le cadre de l'invention, le polymère ampholyte est un polymère qui comprend des charges anioniques ou potentiellement anioniques en fonction du pH et des charges cationiques ou potentiellement cationiques en fonction du pH, les charges potentiellement anioniques ou potentiellement cationiques étant prises en compte pour le calcul du rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques.
- 10 Par exemple, un polymère comprenant des fonctions carboxyliques est un polymère comprenant des charges potentiellement anioniques en fonction du pH.

Selon l'invention, ledit polymère ampholyte est considéré comme hydrosoluble lorsqu'au moins 70% de son poids est soluble dans l'eau à un pH de 3 à 12.

- 15 Le polymère filmogène ampholyte présente généralement une masse moléculaire inférieure à 500 000 g/mol, déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC).

Pour une bonne réalisation de l'invention, la dispersion comprend une quantité de polymère filmogène hydrosoluble ampholyte de l'ordre de 0,001 à 2% par rapport au poids de la dispersion, de préférence de l'ordre de 0,001 à 0,1%.

- 20 Le polymère filmogène hydrosoluble ampholyte peut être obtenu à partir de monomères à insaturation éthylénique anioniques et cationiques. Il peut aussi être obtenu à partir d'un mélange de monomères contenant de plus des monomères neutres.

- Selon un mode de réalisation particulier, les monomères à insaturation éthylénique anioniques peuvent être choisis parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, fumarique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine ... ou leurs sels hydrosolubles ; les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles.
- 25

- 30 Les monomères à insaturation éthylénique cationiques peuvent être choisis parmi
- \* les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminopropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de
- 35

méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;

\* le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium ;

\* les monomères N,N-dialkyldiallylamine comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;

\* les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT) ...

Les monomères neutres à insaturation éthyléniques peuvent être choisis parmi l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylène glycols ...

On peut citer tout particulièrement, comme polymère ampholyte, les copolymères ou terpolymères

\* MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique ; DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique ;

\* MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA ;

\* MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ; MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

\* DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ; DADMAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

\* DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ; DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

avec un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 3.

Selon un mode de réalisation particulier, le polymère filmogène hydrosoluble ampholyte est un polymère organique oxydable choisi parmi les polymères définis précédemment qui sont capables de former, avant exposition au rayonnement UV, une couche invisible à l'œil nu, hydrophile dont l'angle de mouillage est inférieur à 20°, de préférence inférieur à 10°.

Le pH de la dispersion est généralement compris entre 3 et 12 et plus particulièrement entre 5 et 11.

Si nécessaire des régulateurs de pH peuvent être présents ; on peut mentionner des acides minéraux ou organiques comme les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, phosphoriques, citrique, glutarique, adipique, succinique, des bases comme l'ammoniaque, les hydroxydes de métaux alcalins, le carbonate de sodium, la triéthanolamine. On choisira cet agent en fonction du pH souhaité de la dispersion. Pour

un pH supérieur ou égal à 5, on préfère ajuster le pH au moyen de base forte telle que l'hydroxyde de sodium.

La dispersion aqueuse de la présente invention peut contenir un alcool hydrosoluble. Parmi ces alcools, on peut citer en particulier les monoalcools aliphatiques de point d'ébullition inférieur à 100°C tels que l'éthanol, l'isopropanol, les diols tels que l'éthylène glycol, etc ...

La dispersion peut en outre contenir d'autres additifs solubles ou dispersables, additifs pouvant favoriser sa stabilité, sa mouillabilité, augmenter son caractère filmogène, son caractère biocide ou apporter d'autres propriétés supplémentaires.

Comme exemples d'additifs, on peut citer :

- des agents tensioactifs non-ioniques favorisant la mouillabilité, du type alkylphénols en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés,
- des agents tensioactifs anioniques ou amphotères comme dispersants, agents du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>), sulfonates alcalins (alkylbenzène sulfonates en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, alkylsulfonates en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>), alcools gras en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alkylsulfosuccinates en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)..., bétaïnes ...
- des biocides ou bactériostatiques susceptibles d'améliorer le caractère biocide des dispersions notamment en cas de luminosité insuffisante, comme les agents tensioactifs cationiques (halogénures d'alkyldiméthylammonium ...), les biocides halogénures d'ammonium quaternaire ou de phosphonium, les biocides amphotères dérivés des glycines, les biocides phénoliques, les biocides dérivés de la chlorhexidine, les hypochlorites, les biocides ou polymères filmogènes polyammonium quaternaire ...
- des agents antisalissure filmogènes comme les polyesters téréphtaliques éventuellement sulfonés...
- d'autres homopolymères ou copolymères filmogènes,
- des polyesters téréphtaliques présentant en outre des propriétés anti-salissure
- des parfums, des colorants ...

Ces différents additifs peuvent être présents à raison de 0 à 15% en poids de ladite dispersion.

Selon un mode de réalisation particulier, la dispersion aqueuse de la présente invention comprend :

- de l'ordre de 0,001 à 10% en poids, de préférence de l'ordre de 0,005 à 2% en poids de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g,

- de l'ordre de 0,001 à 2 % en poids d'au moins un agent dispersant hydrosoluble anionique, et

- de l'ordre de 0,001 à 2% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,001 à 0,1% en poids d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte.

5 Une dispersion tout particulièrement intéressante comprend :

- de l'ordre de 0,001 à 1% de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 100 m<sup>2</sup>/g,

- de l'ordre de 0,005 à 1% en poids d'acide citrique, et

10 - de l'ordre de 0,001 à 0,05% de polymère ampholyte acide acrylique (AA)/MAPTAC.

Ladite dispersion peut être obtenue par mélange de ses différents composants à température ambiante. Selon un mode de réalisation particulier, le dioxyde de titane est ajouté à l'agent dispersant à pH inférieur à 3, puis le pH est ajusté à la valeur souhaitée par addition d'une base forte. On ajoute alors au mélange le polymère filmogène.

15 Cette dispersion permet d'obtenir des substrats auto-nettoyants par application de la dispersion décrite précédemment sur ce substrat pour former une couche photoactive, suivi du séchage de la couche ainsi obtenue.

L'application de la dispersion sur le substrat pour former la couche photoactive peut être effectuée par n'importe quelle méthode de couchage connue par exemple par  
20 trempage, pulvérisation fine, enduction par application à l'aide d'une éponge, d'une serpillière ou à l'aide d'un matériau cellulosique préimprégné. La dispersion peut être appliquée sur une ou plusieurs faces du substrat.

La couche est ensuite séchée à température ambiante ou par chauffage à une température inférieure à la température de dégradation des composés organiques  
25 présents dans la couche.

La couche présente généralement une teneur en TiO<sub>2</sub> supérieure à 0,05 g/m<sup>2</sup>, de préférence comprise entre 0,01 et 20 mg/m<sup>2</sup>.

Selon un mode de réalisation préféré, la couche présente un angle de contact inférieur à 10°.

30 On a pu observer que les couches obtenues à partir de la dispersion de la présente invention présentent une bonne rémanence après lavage à l'eau. On obtient ainsi des couches présentant une bonne résistance mécanique.

Les substrats qui peuvent être utilisés sont très variés. Par exemple on peut utiliser les surfaces de vitrages, les carrelages, les faïences, etc ... Un substrat particulièrement  
35 utile est la surface de vitrages.

Un dernier objet de l'invention consiste en un procédé d'auto-nettoyage d'un substrat qui comprend l'exposition au rayonnement UV d'un substrat recouvert d'une couche photoactive obtenue à partir de la dispersion décrite précédemment.

Un tel procédé permet une élimination des polluants organiques uniquement par exposition au rayonnement UV. On dispose ainsi d'un substrat auto-nettoyant lorsqu'il est exposé. Lorsque l'activité photocatalytique du substrat diminue, il suffit de pulvériser à nouveau la dispersion de la présente invention pour retrouver une couche active. Ce

5 procédé est particulièrement adapté pour un substrat en verre. En effet, à partir de la dispersion de la présente invention, on obtient avantageusement une couche invisible à l'œil nu qui, sur un vitrage, est parfaitement invisible. Lorsqu'on expose un tel vitrage comportant des traces de doigt à une exposition UV, les traces de doigt sont réduites voire éliminées sous la seule exposition au rayonnement.

10

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ne limitent en rien la portée de la présente invention.

15 **Exemple 1 : Préparation d'un sol de  $\text{TiO}_2$**

**1. Hydrolyse**

On ajoute successivement à 394,7 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,9 mol/kg :

- 42,02 g d'acide chlorhydrique à 36 %,
- 20 - 4,73 g d'acide citrique,
- 547,1 g d'eau épurée,
- 11,36 g (0,2 % en poids par rapport au  $\text{TiO}_2$ ) de germes d'anatase présentant une taille comprise entre 5 et 6 nm.

Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

- 25 La suspension obtenue est diluée 10 fois puis lavée par dialyse à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures et obtention d'un pH égal à 3. On obtient ainsi une dispersion de  $\text{TiO}_2$  à 5 g/l.

- On obtient une dispersion aqueuse comprenant des particules de diamètre 25 nm mesuré par MET. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase à 80 % en poids. Les particules
- 30 obtenues sont poreuses.

**Exemple 2 : Préparation du substrat recouvert de la couche photocatalytique**

- On applique 40  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de chacune des dispersions D-0 à D-10 décrites ci après
- 35 sur du verre à l'aide d'une micropipette.

Après séchage à température ambiante,

- on note pour chaque substrat traité l'aspect du film par un test visuel (trouble, taches, invisible) ;



- on mesure pour chaque substrat traité l'angle de contact et l'activité photocatalytique ;
- on évalue par microscopie à force atomique la rémanence du film de  $\text{TiO}_2$  après lavage à l'eau (on laisse tremper le substrat traité dans l'eau pendant 1h) et séchage.

5 L'angle de contact est mesuré au moyen d'un appareil de mesure commercialisé par IT concept sous le nom SDT 200. Une goutte d'eau de  $0,5 \mu\text{L}$  est automatiquement déposée à la surface de la couche de  $\text{TiO}_2$  et le profil de la goutte est enregistré puis analysé par traitement de l'image. Par le traitement d'image, on obtient l'angle formé par la goutte. Plus l'angle est élevé, plus la surface est hydrophobe.

10 L'activité photocatalytique est mesurée par un test d'oxydation de l'acide palmitique décrit dans WO 97/10185.

Ce test consiste à déposer sur le substrat à évaluer une couche d'acide palmitique et à l'irradier par des U.V.A. de manière à la dégrader par photocatalyse.

15 On pulvérise sur les substrats à tester une solution chloroformique d'acide palmitique à 8 g/l. La quantité d'acide palmitique déposée par  $30 \text{ cm}^2$  de substrat est de 1,5 mg. Puis, les substrats sont introduits dans un réacteur étanche entourés de six lampes UV présentant un maximum d'émission entre 300 et 400 nm. Les substrats à tester ainsi irradiés reçoivent une puissance de  $10 \text{ W/m}^2$ . L'irradiation dure au maximum 40 h.

20 Les substrats sont ensuite retirés du réacteur. Pour doser l'acide palmitique restant sur les substrats, ces derniers sont lavés avec une solution d'acide chloroformique ; la solution obtenue est alors dosée par chromatographie en phase liquide afin de doser l'acide palmitique restant et déterminer le rendement d'oxydation de l'acide palmitique.

25 D-0 : Dispersion aqueuse de  $\text{TiO}_2$  contenant 5g/l de  $\text{TiO}_2$ , et de pH = 1,5 obtenue par dilution dans l'eau du sol de l'exemple 1.

D-1 : Dispersion D-0 contenant de plus du tripolyphosphate de sodium ( $9 \text{ mg/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ ). Le pH de la dispersion est ajusté par ajout de soude à 5,5.

30 D-2 : Dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère filmogène hydrosoluble non ionique (polyoxyéthylène de masse moléculaire  $10000 \text{ g/mol}$ ) ( $0,5 \text{ mg/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ ). Le pH de la dispersion est ajusté à 5,5.

D-3 : Dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère anionique [poly (acide acrylique) Mw 2000] ( $0,5 \text{ mg/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ ). Le pH de la dispersion est ajusté à 5,5.

D-4 : Dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère cationique (Jeffamine 2000) ( $5 \text{ mg/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ ). Le pH de la dispersion est ajusté à 5,5.

35 D-5: dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère ampholyte AA/MAPTAC 1/1 ( $0,1 \text{ mg/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ ). Le pH de la dispersion est ajusté à 7,5.

D-6 : dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère ampholyte AA/MAPTAC 7/3 ( $0,1 \text{ mg/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ ). Le pH de la dispersion est ajusté à 7,5.

D-7 : Dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère ampholyte AA/MAPTAC 1/3 (0,1mg/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>). La suspension flocule aussitôt ce qui ne permet pas la formation d'une couche.

5 D-8 : Dispersion D-0 dans laquelle on a ajouté de l'acide citrique (agent dispersant) (2mg/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>) et un polymère ampholyte AA/MAPTAC 7/3 (0,1mg/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>). Le pH de la dispersion est ajusté à 7,5.

D-9 : A la dispersion D-0, on ajoute de l'acide citrique (2 mg/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>)

10 D-10 : A la dispersion D-0, on ajoute de l'acide polyacrylique (agent dispersant) (0,5mg/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>) ayant une masse moléculaire supérieure à 10000. La suspension s'agrége dans le temps (observation faite en mesurant la taille des particules en suspension par diffusion quasiélastique de la lumière).

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Dispersion	Apparence du film	Angle de contact °	Rendement d'oxydation	% TiO <sub>2</sub> éliminé
D-0 (référence)	trouble	30	82 %	58 %
D-1 comparatif	trouble	26	87,8 %	28 %
D-2 comparatif	trouble	9	97,5 %	47 %
D-3 comparatif	trouble	6	86,6 %	20 %
D-4 comparatif	taches	17	39 %	Non mesurable
D-5 invention	invisible	5	93,9	22 %
D-6 invention	invisible	5	86,6 %	60%
D-8 invention	invisible	5	72 %	45%
D-9 comparatif	invisible	5	82,9 %	94 %

15 Cet exemple montre que les dispersions selon l'invention permettent d'obtenir des couches invisibles présentant :

- un effet photocatalytique voisin de celui obtenu à partir d'une dispersion de TiO<sub>2</sub> de pH 1,5 (D-0)

20 - une rémanence élevée

- une hydrophilie accrue retardant l'encrassement de la surface par des polluants organiques,

et ce tout en conservant un rendement d'oxydation élevé.

Par ailleurs, les dispersions de l'invention sont stables.

## REVENDECATIONS

1) Dispersion aqueuse comprenant des particules de dioxyde de titane photocatalytique, un agent dispersant hydrosoluble anionique de masse moléculaire inférieure ou égale à 5000, et un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte dont la charge anionique est supérieure ou égale à la charge cationique, le pH de la dispersion étant supérieur ou égal à 3.

2) Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane sont majoritairement sous forme d'anatase.

3) Dispersion selon la revendication 1 ou 2), caractérisée en ce que le dioxyde de titane se présente sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100nm, de préférence de l'ordre de 20 à 60 nm.

4) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3), caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane présentent une surface spécifique supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence de l'ordre de 100 à 300 m<sup>2</sup>/g.

5) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4), caractérisée en ce que la quantité de dioxyde de titane est de l'ordre de 0,001 à 10 % par rapport au poids de la dispersion, de préférence de l'ordre de 0,005 à 2%.

6) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5), caractérisée en ce que l'agent dispersant hydrosoluble anionique est choisi parmi les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères d'acide (meth)acryliques, l'acide citrique, les sels de tripolyphosphate.

7) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6), caractérisée en ce que la quantité d'agent dispersant est de l'ordre de 0,001 à 2 % par rapport au poids de la dispersion.

8) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7), caractérisée en ce que le polymère ampholyte est obtenu à partir de monomères anioniques éthyléniquement insaturés choisis parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, fumarique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine, les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène

sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles, et de monomères cationiques éthyléniquement insaturés choisis parmi les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminopropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium, le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC), les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, le N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT), et éventuellement de monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles neutres tels que l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylèneglycols.

9) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8), caractérisée en ce que le polymère ampholyte est choisi parmi les copolymères

- \* MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique ;
  - 25 DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique
  - \* MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA
  - \* MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ;
  - MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide
  - \* DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ;
  - 30 DADMAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide
  - \* DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ;
  - DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide
- ledit copolymère présentant un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 3.

10) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9), caractérisée en ce que la quantité de polymère filmogène est de l'ordre de 0,001 à 2% par rapport au poids de la dispersion, de préférence de l'ordre de 0.001% à 0.1%.

11) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10), caractérisée en ce que le pH de ladite dispersion va de 3 à 12, de préférence de 5 à 11.

5 12) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 11), caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de l'ordre de 0,001 à 10% en poids, de préférence de l'ordre de 0,005 à 2% en poids de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g,

10 - de l'ordre de 0,001 à 2 % en poids d'au moins un agent dispersant hydrosoluble anionique, et

- de l'ordre de 0,001 à 2% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,001 à 0,1% en poids d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte.

15 13) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12), caractérisée en ce qu'elle comprend

- de l'ordre de 0,001 à 1% de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 100 m<sup>2</sup>/g,

20 - de l'ordre de 0,005 à 1% en poids d'acide citrique, et

- de l'ordre de 0,001 à 0,05% de polymère ampholyte acide acrylique (AA)/MAPTAC.

25 14) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13), caractérisée en ce qu'elle contient en outre un alcool hydrosoluble de point d'ébullition inférieur à 100°C.

30 15) Substrat autonettoyant composé d'une surface recouverte d'une couche obtenue par application sur ladite surface de la dispersion définie selon l'une quelconque des revendications 1) à 14) et séchage.

16) Substrat autonettoyant selon la revendication 15), caractérisé en ce que ladite couche a une teneur en dioxyde de titane est comprise entre 0,01 et 20 mg/m<sup>2</sup>.

35 17) Substrat autonettoyant selon la revendication 15) ou 16), caractérisé en ce que ladite couche a un angle de contact d'au plus 10°.

18) Substrat autonettoyant selon l'une quelconque des revendications 15) à 17), caractérisé en ce que ladite surface est une surface de vitrage, de céramique ou de faïence.

5 19) Procédé d'auto-nettoyage de surfaces qui comprend l'exposition d'un substrat autonettoyant tel que défini précédemment à l'une quelconque des revendications 15 ) à 18) au rayonnement ultraviolet.



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2816610

N° d'enregistrement  
nationalFA 594886  
FR 0014474

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 534 585 A (ROULSTONE BRIAN J ET AL) 9 juillet 1996 (1996-07-09) * exemple 2; tableau 3 *	1, 14, 19	C01G23/047 B01F3/12 C03C17/00 C09D5/16 C04B41/81
E	EP 1 052 225 A (NIHON PARKERIZING) 15 novembre 2000 (2000-11-15) * exemple 3; tableau 1 *	1-19	
A	& WO 99 37582 A (NIHON PARKERIZING) 29 juillet 1999 (1999-07-29)		
A	WO 99 57075 A (MILLENNIUM INORGANIC CHEM) 11 novembre 1999 (1999-11-11) * exemple 1 *	1-19	
D, A	WO 97 10185 A (CHARTIER PASCAL ; CHOPIN THIERRY (FR); LEHAUT CORINNE (FR); TALPAER) 20 mars 1997 (1997-03-20) * exemples 1, 8 *	1-19	
A	FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 juillet 1996 (1996-07-26) * page 10, ligne 25 - ligne 34; exemple 5 *	1-19	
A	WO 00 49099 A (CHANE CHING JEAN YVES ; AUPAIX NICOLE (FR); RHONE POULENC CHIMIE (F) 24 août 2000 (2000-08-24) * exemple 5 *	1-19	<div>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL. 7)</div> C09C C01G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juillet 2001		Lehnert, A	
<div>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</div> <div> X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire  T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant </div>			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**